

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-034901

(43)Date of publication of application : 12.02.1993

(51)Int.Cl.

G03F 7/00

(21)Application number : 03-188479

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 29.07.1991

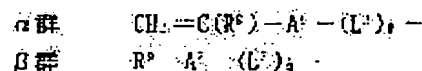
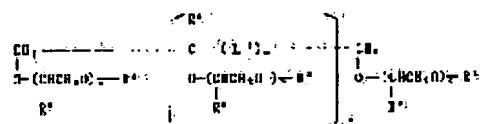
(72)Inventor : ABE YUKIO
AZUMA TATSUJI
HIRANO TSUMORU

(54) DAMPING WATER-FREE PHOTSENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the printing plate high in sensitivity and excellent in developing property by incorporating a specified monomer, a photopolymerization initiator and a specified high molecular compd. into the photosensitive resin layer.

CONSTITUTION: A photosensitive resin layer and a silicone rubber layer are provided on a substrate to constitute the printing plate. In this case, a monomer expressed by formula I, a photopolymerization initiator and a high molecular compd. capable of forming a film are incorporated into the photosensitive resin layer. In formula I, R1 and R3 are selected from the α or β group of formula II, R4 is hydrogen atom or a univalent org. group, R5 to R8 are hydrogen atom or methyl, and R9 is an org. group other than $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_8)-$. A1 and A2 are $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{NH}-$ and substituted or non-substituted phenylene, L1 to L3 are a bivalent connecting group, (m) is 0 or 1, (n) is an integer of ≥ 1 , (a) to (c) are an integer of ≥ 1 , and (p) and (q) are 0 or 1.



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.03.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2739392

[Date of registration] 23.01.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-34901

(43)公開日 平成 5 年(1993) 2 月12日

(51)IntCl.⁵

G 0 3 F 7/00

識別記号

5 0 4

庁内整理番号

7124-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 14 頁)

(21)出願番号

特願平3-188479

(22)出願日

平成 3 年(1991) 7 月29日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 安陪 幸雄

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 東 達治

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 平野 稔

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外 7 名)

(54)【発明の名称】 湿し水不要感光性平版印刷版

(57)【要約】

【構成】 基板上に、感光性樹脂層とシリコーンゴム層とをこの順に設けてなる湿し水不要感光性平版印刷版に

おいて、感光性樹脂層が式 (II) のモノマーを含むことを特徴とする湿し水不要感光性平版印刷版。

【化 1】

II

$\text{CH}_2\text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a - \text{R}$

$\text{CHO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_b - \text{R}$

$\text{CHO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c - \text{R}$

$\text{CHO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_d - \text{R}$

$\text{CHO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_e - \text{R}$

$\text{CH}_2\text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_f - \text{R}$

FP04-0259-
00WO-XX
04.11.09
SEARCH REPORT

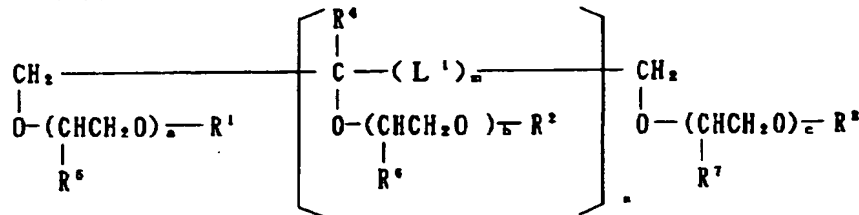
式中、R は $\text{CH}_2 = \text{CHCO} -$ 、 $a + b + c + d + e + f = 40$ で

ある。

【効果】 感度及び現像性にすぐれている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、該基板の上に設けられた感光性樹脂層と、該感光性樹脂層の上に設けられたシリコーンゴム層とを有する湿し水不要感光性平版印刷版におい



(I)

【式中、R¹、R²、R³は下記α又はβ群から選択され、1分子中に少なくとも2ヶは、α群から選択される。

α群 CH₂=C(R⁸)-A¹-(L²)_p-

β群 R⁹-A²-(L³)_q-

R¹、R²、R³は、互いに同じであっても異なっても良い。R⁴は、水素原子又は、1価の有機基である。R⁵、R⁶、R⁷、R⁸は、水素原子又はメチル基である。R⁹は、CH₂=C(R⁸)-以外の1価の有機基である。A¹、A²は、-CO-、-CO-NH-、置換又は無置換のフェニレンであり、同じであっても異なっても良い。L¹、L²、L³は、2価の連結基であり、同じであっても異なってもよい。mは、0又は1である。nは1以上の整数である。a、b、cは1以上の整数であり、互いに同じであっても異なってもよい。p、qは、0又は1である。]

(2) 光重合開始剤 及び

(3) フィルム形成能を有する高分子化合物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、湿し水を用いないで印刷が可能な湿し水不要平版印刷版の製造に適した湿し水不要感光性平版印刷版に関する。

【0002】

【従来の技術】湿し水を用いないで平版印刷を行うための湿し水不要平版印刷版製造用の湿し水不要感光性平版印刷版については種々のものが提案されている。それらの中でも基板上に感光性樹脂層とシリコーンゴム層とを順次塗設したものが極めてすぐれた性能を有しており、例えば特公昭54-26923号や特公昭55-22781号公報に記載されているものを挙げることが出来る。

【0003】これら湿し水不要感光性平版印刷版に用いられるシリコーンゴム層は通常ポリシロキサンを主たる骨格とする高分子重合体を、架橋剤を用いて部分的に架橋したものが用いられている。そのシリコーンゴム層の

て、該感光性樹脂層が以下の成分を含むことを特徴とする湿し水不要感光性平版印刷版。

(1) 少なくとも1種の下記一般式(I)のモノマー

【化1】

硬化方法としては、通常下記の2つの方法が用いられている。

【0004】(1) 縮合型：両末端水酸基のオルガノポリシロキサンを、ケイ素原子に直接結合した加水分解性官能基を有するシランもしくはシロキサンにより架橋してシリコーンゴムとする方法。

【0005】(2) 付加型：≡Si-H基を有するポリシロキサンと-CH=CH-基を有するポリシロキサンを付加反応させることによりシリコーンゴムとする方法（特開昭61-73156号公報、特願平1-301568号明細書等に記載されている）。

【0006】感光性樹脂層としては、ポジ型平版印刷版の場合、露光によって硬化する光重合型感光性組成物が用いられてきた。この層構成を有する感光性平版印刷版の画像形成法としては、一般的には露光によって感光性樹脂層を硬化させ、場合によってはその最上層のシリコーンゴム層との界面で光接着させ、両層間を強固に結合させ、現像液による浸透及びそれに伴う感光性樹脂層の溶出を防止して、シリコーンゴム層よりなる非画像部を形成させる。一方、画像部はシリコーンゴム層を通して現像液を浸透させ、未硬化状態の感光性樹脂層の一部あるいは全部を溶解せしめた後に、物理的な力でその上のシリコーンゴム層を除去して形成される。この様にして画像形成される訳であるが、実用上十分な感度と、すぐれた現像性を有する湿し水不要感光性平版印刷版はこれまでに得られていない。

【0007】

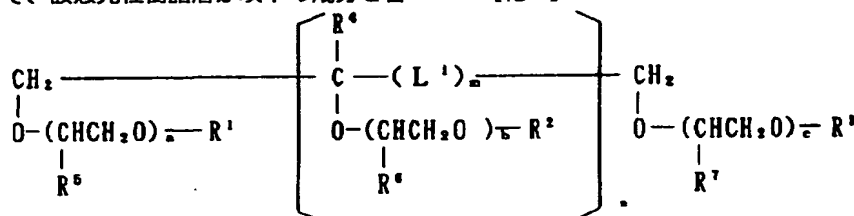
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度でかつ現像性に優れた湿し水不要感光性平版印刷版を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、基板上に感光性樹脂層、シリコーンゴム層をこの順に積層してなる湿し水不要感光性平版印刷版の感光性樹脂層に、特定の光重合性モノマーを含有させることにより、感度、現像性に優れた湿し水不要感光性平版印刷版が得られること

を見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、基板と、該基板の上に設けられた感光性樹脂層と、該感光性樹脂層の上に設けられたシリコンゴム層とからなる湿し水不要感光性平版印刷版において、該感光性樹脂層が以下の成分を含む



(I)

【0012】〔式中、R¹、R²、R³は下記α又はβ群から選択され、1分子中に少なくとも2ヶはα群から選択される。〕

α群 CH₂=C(R⁸)-A¹-(L²)_p-

β群 R⁹-A²-(L³)_q-

R¹、R²、R³は、互いに同じであっても異なっても良い。

【0013】R⁴は、水素原子又は、1価の有機基である。R⁵、R⁶、R⁷、R⁸は、水素原子又はメチル基である。R⁹は、CH₂=C(R⁸)-以外の1価の有機基である。A¹、A²は、-CO-、-CO-NH-、置換又は無置換のフェニレンであり、同じであっても異なっても良い。

【0014】L¹、L²、L³は2価の連結基であり、同じであっても異なってもよい。mは、0又は1である。

nは1以上の整数である。

a、b、cは1以上の整数であり、互いに同じであっても異なってもよい。p、qは、0又は1である。〕

2) 光重合開始剤及び

3) フィルム形成能を有する高分子化合物

【0015】以下、本発明について詳述する。

【0016】本発明の湿し水不要平版印刷版は通常の印刷機にセット出来る程度のたわみ性と印刷時にかかる荷重とに耐えるものでなければならない。従って、代表的な基板としては、コート紙、アルミニウムのような金属板、ポリエチレンテレフタレートのようなプラスチックフィルム、ゴムあるいはそれ等を複合させたものを挙げることが出来る。これらの基板の表面にはハレーション防止及びその他の目的で更にプライマー層などをコーティングすることも可能である。

【0017】プライマー層としては、基板と感光性樹脂層間の接着性向上、ハレーション防止、画像の染色や印刷特性向上のために種々のものが利用される。例えば、特開昭60-22903号公報に開示されているような

むことを特徴とする湿し水不要感光性平版印刷版である。

【0010】1) 少なくとも1種の下記一般式(I)のモノマー

【0011】

〔化2〕

種々の感光性ポリマーを感光性樹脂層を積層する前に露光して硬化せしめたもの、特開昭62-50760号公報に開示されているエポキシ樹脂を熱硬化せしめたもの、特開昭63-133151号公報に開示されているゼラチンを硬膜せしめたもの、更に特願平1-282270号や特願平2-21072号明細書に開示されているウレタン樹脂を用いたもの等を挙げることができる。この他、カゼインを硬膜させたものも有効である。更に、プライマー層を柔軟化させる目的で、前記のプライマー層中に、ガラス転移温度が室温以下であるポリウレタン、ポリアミド、スチレン/ブタンジエンゴム、カルボキシ変性スチレン/ブタンジエンゴム、アクリロニトリル/ブタンジエンゴム、カルボン酸変性アクリロニトリル/ブタンジエンゴム、ポリイソブレン、アクリレートゴム、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等のポリマーを添加してもよい。その添加割合は任意であり、フィルム層を形成出来る範囲内であれば、添加剤だけでプライマー層を形成してもよい。また、これらのプライマー層には前記の目的に沿って、染料、pH指示薬、焼き出し剤、光重合開始剤、接着助剤(例えば、重合性モノマー、ジアゾ樹脂、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤やアルミニウムカップリング剤)、白色顔料やシリカ粉末等の添加剤を含有させることも出来る。一般に、プライマー層の塗布量は乾燥重量で0.1~20g/m²の範囲が適当であり、好ましくは1~10g/m²である。

【0018】本発明に用いる感光性樹脂層は、(1)少なくとも1種の前記一般式(I)のモノマー、(2)光重合開始剤及び(3)フィルム形成能を有する高分子化合物を含んでいる。更に、必要に応じて、(4)一般式(I)で示されるモノマー以外のエチレン性不飽和基含有モノマー又はオリゴマーを含んでもよい。

【0019】成分(1)：一般式(I)のモノマー

モノマー(I)の二価の連結基L¹、L²、L³としては、炭素数1~6の置換又は無置換のアルキレン、置換

又は無置換のフェニレン、置換又は無置換のアラルキレン、 $-(E^1)-O-(E^2)-$ 、 $-(E^3)-S-(E^4)-$ 、 $-(E^5)-C(=O)-$
 $(E^6)-$ 、 $-(E^7)-SO_2NH-(E^8)-$ 、 $-(E^9)-C(=O)-NH-(E^{10})-$ (E^1 、 E^2 、 E^3 、 E^4 、 E^5 、 E^6 、 E^7 、 E^8 、 E^9 、 E^{10} は、上記の置換又は無置換のアラルキレン、フェニレン又はアラルキレンである) などが挙げられる。
 好ましくは、炭素数 1~6 のアラルキレン、フェニレン、アラルキレン、 $-O-$ を少なくとも一つ含有する 2 価の有機基である。又、 R^4 で表される一価の有機基としては、炭素数 1~6 の置換又は無置換のアラルキル、置換又は無置換のフェニル、置換又は無置換のアラルキル、ハロゲンなどが挙げられる。

【0020】 R^9 は、 $CH_2=C(R^8)-$ 以外の一価の有機基である(但し、 R^8 は、水素原子又はメチル基である)。一価の有機基としては、前述の R^4 と同じである。 n は、1 以上の整数であるが、実用上の点から 1 から 100 が好ましい。 a 、 b 、 c はそれぞれ 1 以上の整数であるが、実用上の点から、 $a+b+c$ が 100 以下が好ましい。

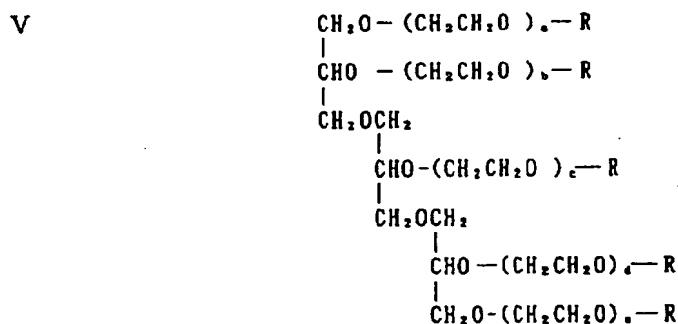
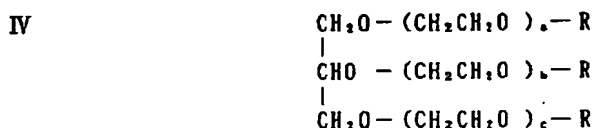
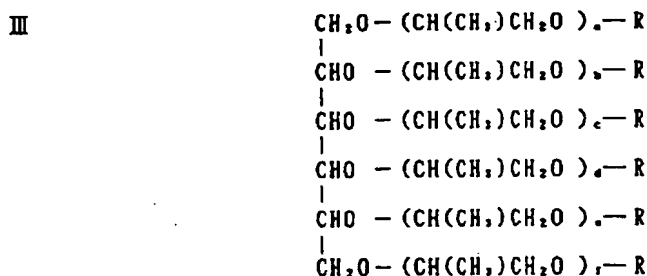
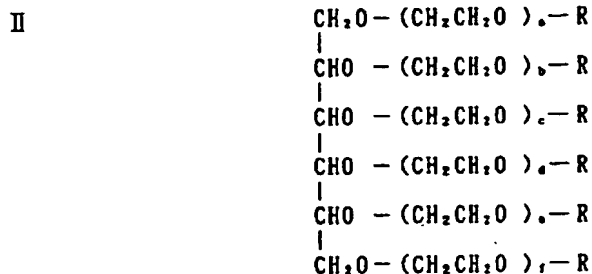
【0021】一般式 (1) のモノマーの具体例としては、表 1 に示すものが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。これらのモノマーは 2 種以上を混合して用いてもよい。

表 1

化合物	構造式	エチレンオキシド鎖数 プロピレンオキシド鎖数	R	R 導入 数
A	II	$a+b+c+d+e+f = 40$	$CH_2=CHCO-$	6
B	II	〃	$CH_2=CHCO-$ $CH_3CO -$	4 2
C	II	$a+b+c+d+e+f = 20$	$CH_2=CHCO-$	6
D	II	〃	$CH_2=C(CH_3)CO-$	6
E	III	〃	〃	6
F	IV	$a + b + c = 20$	$CH_2=CHCO-$	3
G	V	$a+b+c+d+e = 20$	〃	5

【0022】

【化 3】



【0023】成分(2)：光重合開始剤

本発明において使用できる光重合開始剤の代表的な例として次のようなものをあげることができる。(i) ベンゾフェノン誘導体、例えばベンゾフェノン、ミヒラー氏ケトン、キサントン、アンスロン、チオキサントン、アクリドン、2-クロロアクリドン、2-クロロ-N-n-ブチルアクリドンなど、(ii) ベンゾイン誘導体、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルなど、(iii) キノン類、例えば、p-ベンゾキノ、β-ナフトキノン、β-メチルアントラキノンなど、(iv) イオウ化合物、例えば、ジベンジルジサルファイド、ジ-n-ブチルジサルファイドなど、(v) アゾあるいはジアゾ化合物、例えば2

ーアゾービスーイソプロチロニトリル、1-アゾービスー1-シクロヘキサンカルボニトリル、p-ジアゾベンジルエチルアニリン、コンゴレッドなど、(vi) ハロゲン化合物、例えば四臭化炭素、臭化銀、α-クロロメチルナフタリン、トリハロメチル-S-トリアジン系化合物など、(vii) 過酸化物、例えば過酸化ベンゾイルなど。

【0024】これらは単独で用いてもよく、組み合わせて用いてもよい。これらの光重合開始剤の添加量は全感光性組成物に対して合計量で0.1～20重量%、好ましくは3～15重量%である。

【0025】成分(3)：フィルム形成能を有する高分子化合物

本発明に用いられるフィルム形成能を有する高分子化合物としてはメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、酸性セルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、アルコール可溶性ナイロン、ポリエステル、不飽和ポリエステル、ポリウレタン、ポリスチレン、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、部分アセタール化ポリビニルアルコール、水溶性ナイロン、水溶性ウレタン、ゼラチン、水溶性セルロース誘導体等を挙げることが出来る。

【0026】更に、フィルム形成能を有する高分子化合物として、側鎖に光重合可能な又は光架橋可能なオレフィン性不飽和二重結合基を有する高分子化合物を使用することができる。このような高分子化合物としては、特開昭59-53836号公報に記載されているようなアリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー共重合体、及びそのアルカリ金属塩又はアミン塩；特公昭59-45979号公報に記載されているヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/アルキル(メタ)アクリレート共重合体及びそのアルカリ金属塩又はアミン塩に(メタ)アクリル酸クロライドを反応させたもの；特開昭59-71048号公報に記載されているような無水マレイン酸共重合体にベンタエリスリトールトリアクリレートを半エステル化で付加させたもの及びそのアルカリ金属塩又はアミン塩；スチレン/無水マレイン酸共重合体にモノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートやポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートを半エステル化で付加させたもの及びそのアルカリ金属塩やアミン塩；(メタ)アクリル酸共重合体やクロトン酸共重合体のカルボン酸の一部にグリシジル(メタ)アクリレートを反応させたもの及びそのアルカリ金属塩やアミン塩；ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート共重合体、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールに無水マレイン酸や無水イタコン酸を反応させたもの及びそのアルカリ金属塩やアミン塩；ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体に2, 4-トリレンジイソシアネート/ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート=1/1付加物を反応させたもの及びそのアルカリ金属塩やアミン塩；特開昭59-53836号公報に記載されている(メタ)アクリル酸共重合体の一部をアリルグリシジルエーテルで反応させたもの及びそのアルカリ金属塩又はアミン塩；(メタ)アクリル酸ビニル/(メタ)アクリル酸共重合体及びそのアルカリ金属塩又はアミン塩；アリル(メタ)アクリレート/スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体；(メタ)アクリル酸ビニル/スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体、アリル

(メタ)アクリレート/アクリルアミド/1, 1-ジメチルエチレンスルホン酸ナトリウム共重合体、(メタ)アクリル酸ビニル/アクリルアミド/1, 1-ジメチルエチレンスルホン酸ナトリウム共重合体、2-アリロキシエチルメタアクリレート/メタクリル酸共重合体、2-アリロキシエチルメタアクリレート/2-メタクリロキシエチル水素サクシネート共重合体等を挙げることが出来る。これらは単独で用いてもよく、組み合わせて用いてもよい。

【0027】高分子化合物は、全感光性組成物に対して30~99重量%、好ましくは30~60重量%で含むことができる。

【0028】成分(4)：一般式(1)で示されるモノマー以外のエチレン性不飽和基含有モノマー又はオリゴマ

二
本発明に必要に応じて用いられる一般式(1)で示されるモノマー以外のエチレン性不飽和基含有モノマー又はオリゴマーとしては、1個以上の光重合可能な(メタ)アクリレート基又はアリル基を有するモノマーまたはオリゴマーなどが挙げられる。これらの具体例としては、

【0029】(A)アルコール類(例えばエタノール、プロパノール、ヘキサノール、オクタノール、シクロヘキサノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなど)のアクリル酸またはメタクリル酸エステル、

【0030】(B)アミン類(例えばメチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、エチレンジアミン、ヘキシレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、アニリンなど)とアクリル酸グリシジル、アリルグリシジルまたはメタクリル酸グリシジルとの反応生成物、

【0031】(C)カルボン酸(例えば酢酸、プロピオン酸、安息香酸、アクリル酸、メタクリル酸、コハク酸、マレイン酸、フタル酸、酒石酸、クエン酸など)とアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジル、又はテトラグリシジルメタキシリレンジアミンとの反応生成物、

【0032】(D)アミド誘導体(例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミドなど)、

【0033】(E)エポキシ化合物とアクリル酸またはメタクリル酸との反応物、などを挙げることができる。

【0034】更に具体的には、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシア

リレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレート、米国特許第4540649号明細書に記載のN-メチロールアクリルアミド誘導体を挙げることができる。更に、日本接着協会誌Vol. 20、No. 7 (1984)、300～308ページに光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0035】又、多官能モノマーにおいて、不飽和基はアクリル、メタクリル、アリル基が混合して存在してもよい。これらは単独で用いてもよく、組み合わせ用いてもよい。

【0036】成分(1)と成分(4)のモノマー及びオリゴマーは、全感光性組成物に対して1～70重量%、好ましくは3～60重量%で含むことができる。又、成分(1)：成分(4)の重量比は100：0～20：80であり、好ましくは、80：20～40：60である。

【0037】その他の成分

以上の他に更に熱重合防止剤を加えておくことが好ましく、例えばハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が有用であり、場合によっては感光性樹脂層の着色を目的として染料もしくは顔料や焼き出し剤としてpH指示薬やロイコ染料を添加することもできる。目的によっては更に感光性樹脂層中に少量のポリジメチルシロキサン、メチルステン変性ポリジメチルシロキサン、オレフィン変性ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、シランカップリング剤、シリコーンジアクリレート、シリコーンジメタクリレート等のシリコーン化合物を添加してもよい。塗布適性を向上させるためにシリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤を添加してもよい。更に感光性樹脂層とプライマー層との間の接着性を改善させるためにジアゾ樹脂を添加してもよい。これらの添加剤の添加量は通常全感光性組成物に対して10重量%以下である。場合によってはシリコーンゴム層との接着性を強化するために、シリカ粉末や表面を(メタ)アクリロイル基やアリル基含有シランカップリング剤で処理した疎水性シリカ粉末を全感光性組成物に対して50重量%以下の量で添加してもよい。

【0038】上述の如き感光性組成物は、例えば2-メトキシエタノール、2-メトキシエチルアセテート、プロピレングリコールメチルエチルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン、水などの適当な溶剤の単独又はこれらの混合溶媒に溶解して、基板上に塗布される。その被覆量は乾燥後の重量

で約0.1～20g/m²の範囲が適当であり、好ましくは0.5～10g/m²の範囲である。

【0039】本発明において用いられるシリコーンゴム層は、部分的にあるいは全面的に架橋したポリジオルガノシロキサンであり、次のような繰返し単位を有する。

【0040】 $-\text{Si}(\text{R})_2-\text{O}-$ ここで、Rはアルキル基、アリール基、アルケニル基又はこれらの組み合わせられた一価の基を表わし、これらの基はハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、

(メタ)アクリロキシ基、チオール基などの官能基を有していてもよい。なお、シリコーンゴム層には、必要に応じてシリカ、炭酸カルシウム、酸化チタンなどの無機物の微粉末、前記のシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤やアルミニウム系カップリング剤などの接着助剤や光重合開始剤を添加してもよい。

【0041】上記ポリシロキサンを主たる骨格とする高分子重合体(シリコーンゴム)の原料として分子量数千ないし数十万で末端に官能基を有するポリシロキサンが使用され、これを次に示すような方法で架橋硬化してシリコーンゴム層が形成される。即ち、具体的には両末端にあるいは片末端に水酸基を有する上記ポリシロキサンに、次のような一般式で示されるシラン系架橋剤を混入し、必要に応じて有機金属化合物、例えば、有機スズ化合物、無機酸、アミン等の触媒を添加して、ポリシロキサンとシラン系架橋剤とを加熱し、又は常温で縮合硬化することにより形成される。

【0042】 $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$

ここで、nは1～3の整数、Rは先に示したRと同様の置換基であり、Xは-OH、-OR²、-OAc、-O-N=CR²R³、-Cl、-Br、-Iなどの置換基を表わす。ここで、R²、R³は、先に説明したRと同じ意味であり、R²、R³はそれぞれ同一でも異なってもよい。また、Acはアセチル基を表わす。

【0043】また、末端に水酸基を有するオルガノポリシロキサンと、ハイドロジェンポリシロキサン架橋剤と必要に応じて上記のシラン系架橋剤とを縮合硬化させることによってシリコーンゴム層を形成してもよい。また、 $\equiv\text{SiH}$ 基と $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基との付加反応によって架橋させた付加型シリコーンゴム層も有用である。付加型シリコーンゴム層は硬化時比較的湿度の影響を受けにくく、その上高速で架橋させることが出来、一定の物性を容易に得ることができるという利点がある。

【0044】ここで用いる付加型シリコーンゴム層は、多価ハイドロジェンオルガノポリシロキサンと、1分子中に2個以上の $-\text{CH}=\text{CH}-$ 結合を有するポリシロキサン化合物との反応によって得られるもので、望ましくは、以下の成分：

- (1) 1分子中にケイ素原子に直接結合したアルケニル基(望ましくはビニル基)を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン 100重量部

(2) 1分子中に少なくとも≡SiH結合を2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン
0.1~1000重量部

(3) 付加触媒
0.00001~10重量部

からなる組成物を硬化架橋したものである。成分(1)のアルケニル基は分子鎖末端、中間のいずれにあってもよく、アルケニル基以外の有機基としては、置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基である。成分(1)には水酸基を微量含有させてもよい。成分(2)は成分(1)と反応してシリコンゴム層を形成するが、光重合性感光層に対する接着性を付与する役割を果たす。成分(2)の水素基は分子鎖末端、中間のいずれにあってもよく、水素以外の有機基としては成分(1)と同様のものから選ばれる。成分(1)と成分(2)の有機基はインキ反撥性の向上の点で総じて基数の60%以上がメチル基であることが好ましい。成分(1)及び成分

(2)の分子構造は直鎖状、環状、分枝状いずれでもよく、どちらか少なくとも一方の分子量が1,000を超えることがゴム物性の面で好ましく、更に成分(1)の分子量が1,000を超えることが好ましい。

【0045】成分(1)としては、 α 、 ω -ジビニルポリジメチルシロキサン、両末端メチル基の(メチルビニルシロキサン)(ジメチルシロキサン)共重合体などが例示され、成分(2)としては、両末端水素基のポリジメチルシロキサン、 α 、 ω -ジメチルポリメチルハイドロジェンシロキサン、両末端メチル基の(メチルハイドロジェンシロキサン)(ジメチルシロキサン)共重合体、環状ポリメチルハイドロジェンシロキサンなどが例

示される。

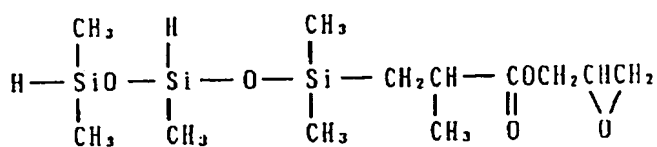
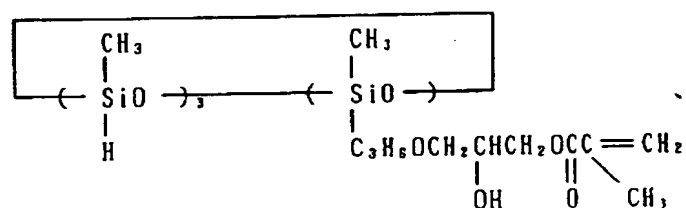
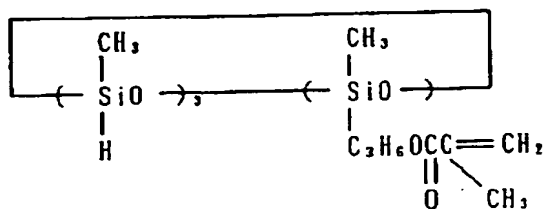
【0046】成分(3)の付加触媒は、公知のものの中から任意に選ばれるが、特に白金系の化合物が望ましく、白金単体、塩化白金、塩化白金酸、オレフィン配位白金などが例示される。これらの組成物の硬化速度を制御する目的で、テトラシクロ(メチルビニル)シロキサンなどのビニル基含有のオルガノポリシロキサン、炭素-炭素三重結合含有のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどの架橋抑制剤を添加することも可能である。

【0047】これらの組成物は、3成分を混合した時点において付加反応が起き、硬化が始まるが、硬化速度は反応温度が高くなるに従い急激に大きくなる特徴を有する。故に、組成物のゴム化までのポットライフを長くし、かつ層上での硬化時間を短くする目的で、組成物の硬化条件は、基板、光重合性感光層の特性が変わらない範囲の温度条件で、かつ完全に硬化するまで高温に保持しておくことが、光重合性感光層との接着力の安定性の面で好ましい。

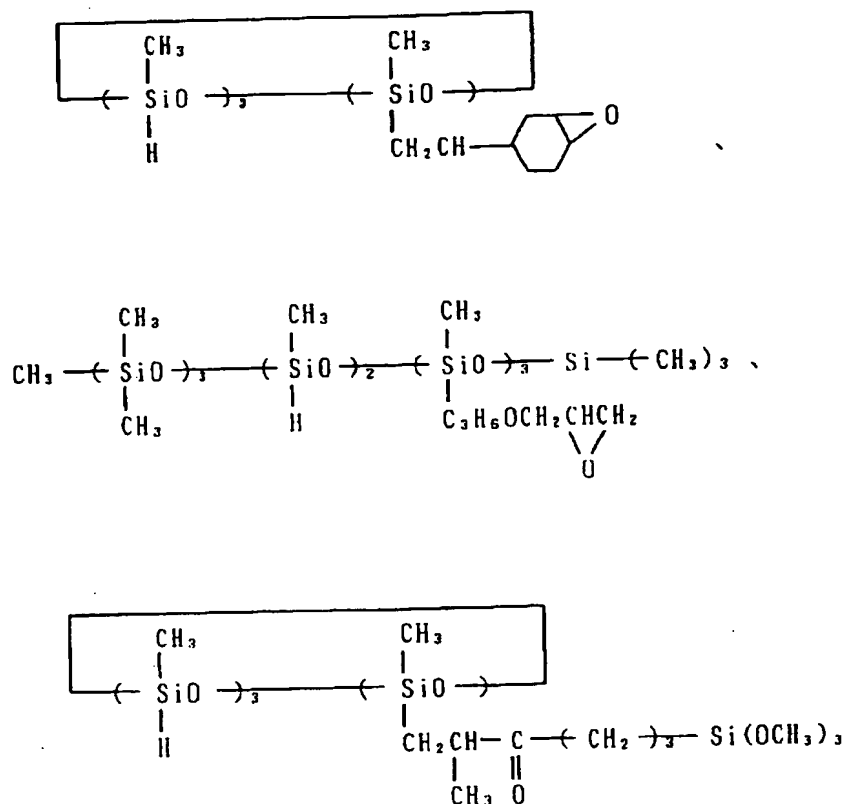
【0048】これらの組成物の他に、アルケニルトリアルコキシシラン、

【0049】

【化4】



【化5】 . . .



【0051】などの公知の接着付与剤を添加することや、縮合型シリコンゴム層の成分である水酸基含有オルガノポリシロキサン、末端がトリメチルシリル基であるジメチルポリシロキサンよりなるシリコンオイル、末端がトリメチルシリル基であるジメチルポリシロキサン、フェニルメチルポリシロキサン共重合体よりなるシリコンオイル、加水分解性官能基含有シラン（もしくはシロキサン）を添加してもよい。また、ゴム強度を向上させるために、シリカなどの公知の充填剤を添加してもよい。

【0052】本発明におけるシリコンゴム層は印刷インキ反発層となるものであり、厚さが小さい場合、インキ反発性の低下、傷が入りやすいなどの問題があり、厚さが大きい場合、現像性が悪くなるという点から、厚みとしては0.5～5 g/m²が好適であり、好ましくは1～3 g/m²である。

【0053】ここに説明した湿し水不要感光性平版印刷版においてシリコンゴム層上に更に種々のシリコンゴム層を塗工することも任意であり、また感光性樹脂層とシリコンゴム層との間の接着力を上げる目的、もしくはシリコンゴム組成物中の触媒の被毒を防止する目的で、感光性樹脂層とシリコンゴム層との間に接着層を設けることも任意である。

【0054】更に、シリコンゴム層の表面保護のために、シリコンゴム層上に、透明なフィルム、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩

化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、セロファン等をラミネートしたり、ポリマーのコーティングを施してもよい。これらのフィルムは延伸して用いてもよい。更に、このフィルムには、画像露光時の焼付における真空密着性を改良するため、マツトを施してもよい。

【0055】本発明による湿し水不要感光性平版印刷版は透明原画を通して露光した後、画像部（未露光部）の感光性樹脂層の一部あるいは全部を溶解あるいは膨潤しうる現像液、あるいはシリコンゴム層を膨潤しうる現像液で現像される。この場合、画像部の感光性樹脂層及びその上のシリコンゴム層が除去される場合と画像部のシリコンゴム層のみが除去される場合があり、これは現像液の強さによって制御することができる。

【0056】本発明において用いられる現像液としては、湿し水不要感光性平版印刷版の現像液として公知のものが使用できる。例えば、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン、“アイソパーE、H、G”（エッソ化学（株）製脂肪族炭化水素類の商標名）あるいはガソリン、灯油など）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレンなど）、あるいはハロゲン化炭化水素（トリクレンなど）に下記の極性溶媒を添加したものや極性溶媒そのものが好適である。

【0057】・アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノフェニルエーテル、2-メトキシエタノール

ル、2-エトキシエタノール、カルビトールモノエチルエーテル、カルビトールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール)

【0058】・ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)・エステル類(酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート)

【0059】・その他(トリエチルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート)

【0060】また、上記有機溶剤系現像液に水を添加したり、上記有機溶剤を界面活性剤等を用いて水に可溶化したものや、更にその上にアルカリ剤、例えば炭酸ナトリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ホウ酸ナトリウム等を添加したものや、場合によっては単に水道水やアルカリ水を現像液として使用することが出来る。

【0061】また、クリスタルバイオレット、ビクトリアピュアブルー、アストラゾンレッドなどの染料を現像液に加えて現像と同時に画像部の染色化を行なうことが出来る。

【0062】現像は、例えば上記のような現像液を含む現像用パッドで版面をこすったり、現像液を版面に注いだ後に水中にて現像ブラシでこするなど、公知の方法で行なうことが出来る。これにより画像部のシリコンゴム層と感光層が除かれ、基板又はプライマー層の表面が露出し、その部分がインク受容部となるか、あるいは画像部のシリコンゴム層のみが除かれ感光層が露出しその部分がインク受容部となる。

【0063】

【発明の効果】本発明による湿し水不要感光性平版印刷版は、基板上に感光性樹脂層、シリコンゴム層をこの順に積層してなる層構成を有し、その感光性樹脂層がエチレンオキシサイド又はプロピレンオキシサイド基を有する

重合性基数2官能以上のモノマー、フィルム形成能を有する高分子化合物及び光重合開始剤を含んでいるため、感度及び現像性に優れている。

【0064】

【合成例】

(化合物Aの合成) ソルビトール1モルにエチレンオキシドを40モル付加させたソルビトールPOE(40)

(日光ケミカルズ製) 39g(0.02モル)、トリエチルアミン17.5g(0.173モル)、ジクロロメタン100ml、ニトロベンゼン(500mg)に、アクリル酸クロリド13.1g(0.144モル)を15℃以下で滴下した。

【0065】滴下終了後、1時間攪拌後、水50ml加え、ジクロロメタンで抽出した。溶媒留去後、化合物Aを28g得た。NMR(CDCI₃中) δ 3.53-3.87(m, 156H, 主ピークδ; 3.63), 4.20-4.43(m, 12H), 5.67-5.93(m, 6H), 3.10-3.43(m, 12H) (化合物Bの合成) ソルビトールPOE(40) (日光ケミカルズ製) 39g(0.02モル)、トリエチルアミン17.5g(0.173モル)、ジクロロメタン100ml、ニトロベンゼン(500mg)に、アクリル酸クロリド8.7g(0.096モル)アセチルクロリド3.5g(0.044モル)の混合物を15℃以下で滴下した。滴下終了後、1時間攪拌後、水50ml加え、ジクロロメタンで抽出した。

【0066】溶媒留去後、化合物Bを25g得た。NMR(CDCI₃中) δ 2.07(s, 6H), 3.53-3.87(m, 156H主ピークδ; 3.63), 4.20-4.43(m, 12H), 5.67-5.93(m, 4H), 3.10-3.43(m, 8H)。

【0067】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0068】実施例1~7、比較例1~4

通常の方法で脱脂した0.3mm厚のJIS A1050材アルミニウム板をアミンシランカップリング剤であるKBM603(信越化学工業(株)製)1%水溶液に浸漬させた後、室温で乾燥させた。このアルミニウム板上に乾燥重量で4g/m²となるように、下記のプライマー液を塗布し、140℃、2分間加熱し乾燥硬膜させた。

【0069】

サンブレインB1700D(末端水酸基含有熱可塑性ポリウレタン樹脂、メチルエチルケトン30%溶液、三洋化成(株)製)	10重量部
タケネートD110N(多官能イソシアネート化合物、酢酸エチル75%溶液、武田薬品工業(株)製)	0.5重量部
TiO ₂	0.1重量部
MCF323(フッ素系ノニオン界面活性剤、メチルイソブチルケトン30%溶液、大日本インキ化学工業(株)製)	0.03重量部
プロピレングリコールメチルエーテルアセテート	50重量部
乳酸メチル	20重量部

【0070】上記プライマー層を塗設したアルミニウム

板上に、下記組成の光重合性感光液を、乾燥重量で5g

／m²になるように塗布し、100℃、1分間乾燥させた。

【0071】

クリスボン3006LV (大日本インキ化学工業 (株) 製)	1.5 重量部
表1及び2に示すモノマー	2.0 重量部
エチルミヒラーズケトン	0.15 重量部
2, 4-ジエチルチオキサントン	0.15 重量部
ビクトリアピュアブルーBOHのナフタレンスルホン酸塩	0.01 重量部
MCF323 (フッ素系ノニオン界面活性剤、メチルイソブチルケトン30%溶液、大日本インキ化学工業 (株) 製)	0.03 重量部
メチルエチルケトン	10 重量部
プロピレングリコールメチルエーテル	20 重量部

【0072】次に、上記光重合性感光層上に、下記のシリコーンゴム層用の組成液を乾燥重量で2.0g/m²になるように塗布し、140℃、2分間乾燥させシリコーン

ゴム硬化層を得た。

【0073】

α , ω -ジビニルポリジメチルシロキサン (重合度約700)	9 重量部
$(CH_3)_3Si-O-(Si(CH_3)_2-O)_3O-Si(CH_3)_3$	1.2 重量部
ポリジメチルシロキサン (重合度約8,000)	0.5 重量部
オレフィン-塩化白金酸	0.2 重量部
抑制剤	0.3 重量部
アイソパーG (エッソ化学 (株) 製)	140 重量部

【0074】上記のようにして得られたシリコーンゴム層の表面に厚さ12 μ mの片面マット化二軸延伸ポリプロピレンフィルム (酸素透過率: 4000cc/m²/24hr/atm、20℃) をマット化されていない面がシリコーンゴム層と接するようにラミネートし、湿し水不要感光性平版印刷版を得た。

【0075】光学濃度差0.15であるグレースケール (G/S) を重ね、ヌアーク社製FT261V UDNS ULTRA-PLUS FLIPTOP PLATE MAKER 真空露光機を用いて、30カウント露光した後、ラミネートフィルムを剥離し、トリプロピレングリコールの40℃の液にプレートを1分間浸漬した後、水中で現像パッドによりこすって、未露光部のシリコーンゴム層を除去し、湿し水不要平版印刷版を得た。その際のグレースケール感度を評価した。ま

た、現像性に関しては、グレースケール感度のベタとクリアー間の感度差で求めた。クリアー感度とはシリコーンゴム層が完全に残っているところのG/S段数でベタ段数とは逆にシリコーンゴム層が完全に除去されているところのG/S段数を示す。この差の少ないものほど現像性は良好である。結果を表2に示した。

【0076】表2より本発明のモノマーを用いることによって現像性に優れ、かつ感度に優れた湿し水不要平版印刷版を得ることができることが判る。

【0077】実施例8~14、比較例3~6
実施例1のプライマー層を塗設したアルミニウム板上に下記組成の光重合性感光液を乾燥重量で4g/m²となるように塗布し、100℃、1分乾燥させた。

○クリスボン3006LV (大日本インキ化学工業 (株) 製)	1.5 重量部
○キシリレンジアミン1モル/グリシジルメタアクリレート4	1.0 重量部
モル付加物	
○表1及び3に示すモノマー	1.0 重量部
○エチルミヒラーズケトン	0.2 重量部
○2, 4-ジエチルチオキサントン	0.1 重量部
○ビクトリアピュアブルーBOHのナフタレンスルホン酸塩	0.01 重量部
○MCF323 (フッ素系ノニオン界面活性剤メチルイソブチルケトン30%溶液 大日本インキ化学工業 (株) 製)	0.03 重量部
○メチルエチルケトン	10 重量部
○プロピレングリコールメチルエーテル	20 重量部

上記感光層上に実施例1と同様にシリコーンゴム層及びポリプロピレンフィルムを設け湿し水不要感光性平版印刷版を得た。結果を表4に示す。

【0078】表4より本発明のモノマーを用いることによって現像性に優れ、かつ感度に優れた湿し水不要平版印刷版を得ることができることが判った。

モノマー			クリアー G/S 感度	クリアーとベタ G/S 感度差
実施例 1	化合物 A		9 段	1 段
2	" B		8	1
3	" C		11	1
4	" D		10	1.5
5	" E		9	1
6	" F		10	1
7	" G		10	1
比較例 1	A0-(CH ₂ CH ₂ O) ₂₃ -A 新中村化学 A 1000		5	1
" 2	M0-(CH ₂ CH(CH ₃)O) ₉ -M 新中村化学 9-PG		6	2

A : -CO-CH=CH₂M : -CO-C(CH₃)=CH₂

【0079】

表 3

実施例 8	化合物 A	
9	B	
10	C	
11	D	
12	E	
13	F	
14	G	
比較例 3	A0-(CH ₂ CH ₂ O) ₂₃ -A	新中村化学 (株) 製 A-1000
" 4	A0-(CH ₂ CH ₂ O) ₁₄ -A	新中村化学 (株) 製 A-600
" 5	M0-(CH ₂ CH(CH ₃)O) ₉ -M	新中村化学 (株) 製 9-PG
" 6	キシリレンジアミン 1 モル/グリシジルメタクリレート 4 モル付加物	

M : -CO-C(CH₃)=CH₂A : -CO-CH=CH₂

【0080】

表 4

現 像 性 (G/S感度のベタとクリアー間の感度差)		G/S感度 (クリアー) (30カウント)
実施例 8	1 段	10
9	1	9
10	1	12
11	1	11
12	1	10
13	1	11
14	1	11
比較例 3	1	6

" 4	1	7
" 5	2	7
" 6	X*)	X*)

*) 現像できず